

# 镍电极在 KOH 水溶液中析氧行为的研究

曹晓燕 \* \* 袁华堂 周作祥 \* 张允什

(南开大学新能源材料化学研究所 天津 300071)

**摘要** 用恒电流法测试在 22~70 之间电解 30 wt. % KOH 水溶液时 Ni 阳极的稳态极化曲线以及该过程的交换电流密度  $i_0$ , Tafel 斜率  $b$ , 传递系数 和不同电流密度下的析氧过电位随电解温度的变化关系. 结果发现: 40 是各参量随温度变化的一个突出变点, 40 以下, 高过电位区的 Tafel 斜率达 120 mV 以上, 低过电位区的反应活化能  $E_a$  为 79.88 kJ/mol, 而 40 以上时, 上述两参数分别为 60~70 mV 和 55.32 kJ/mol. 另外两温度区间的  $(\partial / \partial T)_i$  及其随  $\lg i$  的变化也有显著差别.

**关键词** 镍电极, 氧析出反应, 稳态极化

电极上氧的阳极析出反应是电化学研究和生产中常遇见的一个电极过程: 金属的电镀或在水溶液中进行某种物质的电解时的阳极过程以及一些碱性二次电池的正极充电过程等; 在这些装置中镍是一种使用较多的电极或电极基体材料, 因此研究氧在镍电极上的析出反应不仅有理论意义, 更有一定的实际价值. 过去曾有一些作者对该过程的动力学作过研究, 但到目前为止尚存一些不尽人意之处, 如: 对常温下以及工业水电解温度(通常 70 )下的该电极过程研究较多, 而对中间其他温度的研究则较欠缺, 没有详细地反映出此区间析氧反应(OER)随温度的变化关系, 本文将从这一方面入手, 研究镍电极在不同温度下电解 KOH 水溶液时作为阳极的反应动力学过程, 考虑到镉-镍、金属氢化物-镍二次电池和电解水制氢这样一些电化学反应体系都是用浓碱液, 本文就选用 30 wt. % KOH 水溶液作为研究体系.

## 1. 实验

### 1.1 极片预处理

实验电极采用纯度为 99.9% 的镍片, 经金相砂纸逐级打磨(至 800<sup>#</sup>)后在 40 g/L 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液中进行加热除油清洗, 然后点焊镍带作为极耳, 并用环氧树脂将极耳和镍片的其中一面封闭, 静置干燥. 使用前在 40 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 25 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的混合液中, 室温下, 以 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流进行阴极析氢清洁表面, 用蒸馏水冲洗干净后浸入 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中对极片进行弱腐蚀活化.

### 1.2 实验体系

电解液为 30 wt. % 的 KOH 水溶液, 参比电极为同样浓度的 Hg/HgO 电极, 辅助电极采用

本文 1998-04-03 收到, 1998-06-26 收到修改稿

\* 通讯联系人; \* \* 现在青岛海洋大学化学化工学院

大面积的镍片。

### 1.3 极化曲线的测定

用恒电流法进行测定,电流密度由高向低,范围因体系而异.最高测至  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ,最低至  $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ . 测量之前在最高电流即初始电流处极化 1 h. 仪器采用上海电子元件二厂的 JH2C 晶体管恒电位仪,恒温装置采用上海实验仪器总厂的 501 型超级恒温器. 体系中的溶液电阻利用交流阻抗法测定并对极化曲线进行校正,所用仪器为 Solartron1287 恒电位仪和 SI250 频率响应分析仪. 实验所用试剂为分析纯,溶液以二次蒸馏水配制.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同温度下镍阳极上的析氧极化曲线

图 1 为 22 ~ 70 °C 间,镍电极在 30 wt. % KOH 水溶液中的阳极极化曲线. 各温度下的析氧平衡电位参阅文献[1]. 从图中可见,随着电解温度的升高,镍电极上氧的析出过电位逐渐降低,也即电极上的析氧活性逐渐增加. 另外,就每一温度下的极化曲线而言,均存在两个 Tafel 区;相应的 Tafel 斜率  $b$ ,交换电流密度  $i_0$  以及传递系数  $\alpha$  等列于表 1.

表 1 22 ~ 70 °C 间电解 30 wt. % KOH 溶液时镍阳极反应动力学参数

Tab. 1 The kinetic parameters for OER on Ni electrode in 30 wt. % KOH at the temperatures between 22 ~ 70

温度/ °C	低过电位区			高过电位区		
	$b/\text{mV}$	$i_0/10^{-7} \text{ mA cm}^{-2}$	$\alpha$	$b/\text{mV}$	$i_0/\text{mA cm}^{-2}$	$\alpha$
22	46.22	4.53	1.27	147.57	$1.19 \times 10^{-2}$	0.397
25	47.76	7.24	1.24	131.98	$7.34 \times 10^{-3}$	0.448
30	46.05	4.86	1.31	128.11	$7.81 \times 10^{-3}$	0.469
35	49.75	15.53	1.23	109.65	$3.05 \times 10^{-3}$	0.558
40	51.93	34.27	1.20	61.68	$1.55 \times 10^{-5}$	1.007
45	44.81	13.57	1.41	64.13	$3.46 \times 10^{-5}$	0.984
50	45.67	21.11	1.40	63.89	$3.64 \times 10^{-5}$	1.004
55	44.22	24.79	1.47	67.08	$7.09 \times 10^{-5}$	0.971
60	39.44	17.31	1.68	68.33	$1.07 \times 10^{-4}$	0.967
70	42.08	59.90	1.61	68.78	$1.32 \times 10^{-4}$	0.987

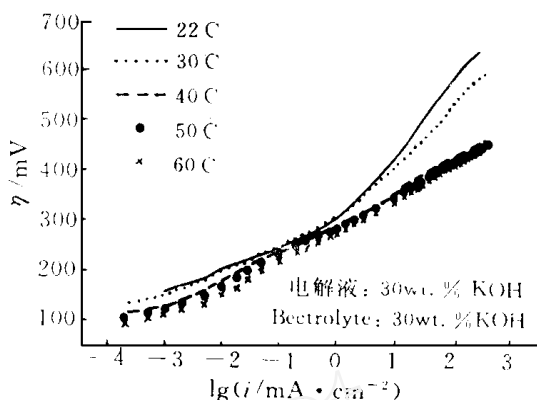
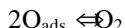
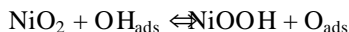
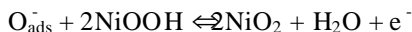
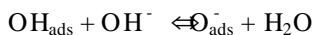
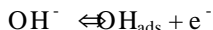


图 1 不同温度下电解 30 wt. % KOH 水溶液时镍片阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curves of Ni electrode in 30 wt. % KOH solution at different temperatures

可以看出,在 40 °C 上下,无论是高过电位区还是低过电位区,电极反应的  $i_0$ 、 $b$  和  $\eta$  均随温度的变化而发生突变. 据有关文献报导,氧在镍阳极上的析出反应机理主要有五种假说<sup>[2]</sup>, 其中较普遍为人们所接受的一种是<sup>[3~4]</sup>:



且已有文献利用现场光谱技术证实:镍片在 KOH 水溶液中进行阳极极化时表面会有 NiOOH 生成<sup>[4~5]</sup>. 表 1 中的结果表明 40 °C 以下,镍阳极上的析氧反应符合上述机理,且其中的第三步基元反应为电极反应的速度控制步骤,具体推导过程如下:

设电极表面的  $\text{OH}_{\text{ads}}$  和  $\text{O}_{\text{ads}}$  的覆盖度分别为  $\theta_1$  和  $\theta_2$ , 第一步反应中的  $\text{OH}^-$  为存在于电极表面的  $\text{OH}^-$ .

$$\bar{i}_1 = k_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) [\text{OH}^-] \exp(-F/RT) \quad (1)$$

$$\bar{i}_1 = k_1 \exp(-F/RT) \quad (2)$$

$$k_2 [\text{OH}^-] = k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

$$i_3 = k_3 \exp(-F/RT) \quad (4)$$

因为氧析出为 4 电子反应且稳态时有  $\bar{i}_1 - \bar{i}_1 = i_3$ , 所以电极上氧的析出电流为:

$$i_A = 4 k_3 \exp(-F/RT)$$

假定以上基元反应中电子转移步骤的对称系数为 0.5, 由方程 (1) - (4) 解得:

$$\bar{i}_1 = 1 + \frac{k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]}{k_2 [\text{OH}^-]} \left[ 1 + \frac{k_{-1}}{k_1 [\text{OH}^-]} \exp\left(\frac{-F}{RT}\right) + \frac{k_3}{k_1 [\text{OH}^-]} \right]$$

在低过电位区  $\bar{i}_1 = \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]^2}{k_{-1} k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]} \exp\left[\frac{-F}{RT}\right]$ , 因此 Tafel 斜率  $b = 2.303 RT / (1 + \theta) / F$ , 在 40

以下时该值接近于 40 mV;而在高过电位区  $\bar{i}_1 = \left\{ 1 + \frac{k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]}{k_2 [\text{OH}^-]} + \frac{k_3}{k_1 [\text{OH}^-]} \right\} \exp\left(\frac{-F}{RT}\right)$ , Tafel 斜率  $b = 2.303 RT / F$ , 40 °C 以下时该值接近于 120 mV, 实验结果在 110 ~ 150 mV 之间, 两者相差较大, 这可能是因电极表面生成了氧化层而产生的“阻滞层”效应 (barrier-effect)<sup>[6]</sup>.

当电解温度升高至 45 °C 以上时, 高过电位区的 Tafel 斜率为 70 mV 左右, 与 40 °C 以下的结果相差很大, 究其原因可能是由于电极表面状态发生了改变, 使得在高温区析氧活化点 Ni( ) 的分布有了显著改观, 甚至还可能是此时的反应机理也发生了改变, 具体原因尚有待于进一步实验考察.

## 2.2 不同温度区间的析氧反应活化能

镍电极上氧析出反应的活化能  $E_a$ , 参照 M. H. Miles 等<sup>[7]</sup>的工作, 用  $\lg i_0$  对  $1/T$  作图, 按照下式进行计算:

$$E_a = -2.303R \frac{\partial \log i_0}{\partial (1/T)}$$

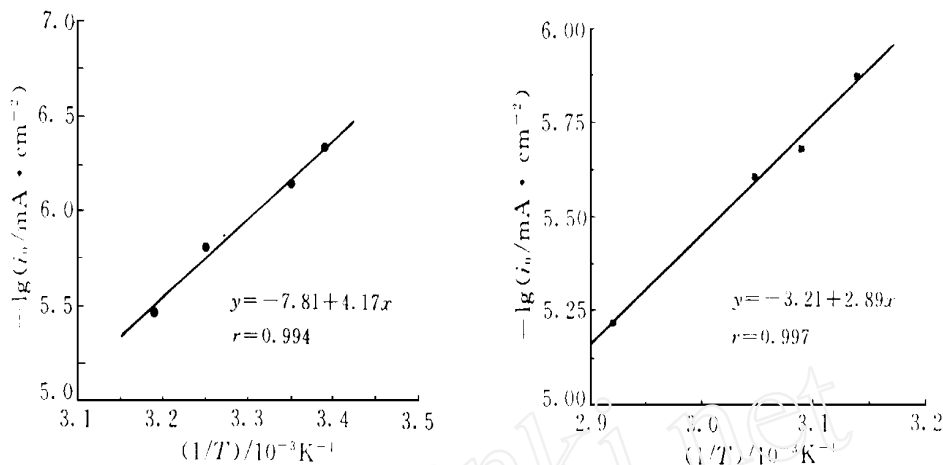


图2 45 以下(A)及以上(B)时,Ni 电极阳极析氧过程中低过电位区的  $-\lg i_0 \sim 1/T$  关系曲线

Fig. 2 Plots of  $-\lg i_0$  vs.  $1/T$  at lower overpotentials below 45 (A) and above 45 (B) for OER on Ni electrode

图2为45 以下(A)及以上(B)时,低过电位区的  $-\lg i_0 \sim 1/T$  关系曲线. 计算结果为:22 ~ 40 间  $E_a = 79.88 \text{ kJ/mol}$ , 45 ~ 60 间  $E_a = 55.32 \text{ kJ/mol}$ . 可见电解温度升至一定程度,电极的反应活化能将不再保持一个常数而是降低,也即电极上的析氧活性提高了. 高过电位区的  $-\lg i_0 \sim 1/T$  关系曲线,在本文实验的温度范围内,线性关系不甚理想,只在高温区(45 以上)时能大致求得  $E_a$  为  $57.06 \text{ kJ/mol}$  ( $R = 0.952$ ),说明该过程的反应活化能随温度的变化更加灵敏.

### 2.3 反应电流,析氧过电位及温度三者之间的关系

实验过程中发现,在高过电位区恒定电流密度的情况下,电极上的氧析出过电位与电解温度大致呈线性关系,如图3所示. 其他数据如表2. 表中的  $\eta$  为直线拟合时的线性相关系数. 由表看出,

对应于同一电流密度,不同温度区间的  $(\partial \eta / \partial T)_i$  显著不同. 低温区内的  $-(\partial \eta / \partial T)_i$  要远大于高温区,说明在温度较低的范围,电极上氧气析出的过电位随温度的升高而降低的幅度比高温区要大得多. 这与通常所说的“对于一个给定的反应,在温度较低时反应速度随温度变化更为敏感”的说法是一致的(上文计算高过电位区的析氧活化能时,低温区交换电流密度对

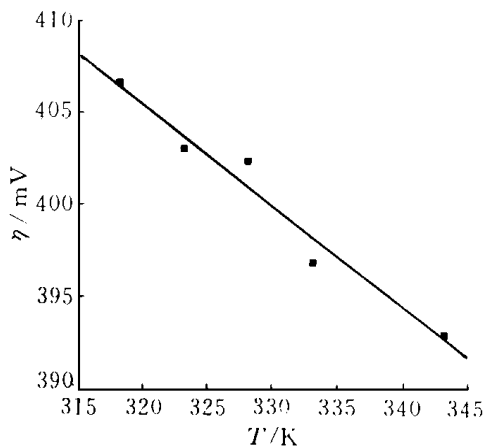


图3 镍电极上的析氧过电位 与电解温度  $T$  的关系 ( $i = 70 \text{ mA/cm}^2$ )

Fig. 3 Plot of  $\eta$  vs.  $T$  for the OER on Ni electrode at  $70 \text{ mA/cm}^2$

温度非常敏感,以致两者之间的线性关系很差,无法进行计算的现象也可据此解释)。另外,两温度区间内  $-(\partial/\partial)_i$  随电流密度的升高而逐渐升高,即:随着电解电流的增加,电极上的析氧过电位随温度升高而降低的幅度是逐渐增加的。而在高温区内,  $-(\partial/\partial)_i$  随电流密度的升高则是逐渐降低的,该趋势与前者正好相反,但降低的幅度与前者相比已很小了,说明随温度的升高,电极上的析氧活性逐渐升高,但当温度升至一定程度,电极上的析氧活性对温度和电流密度都将不再敏感。

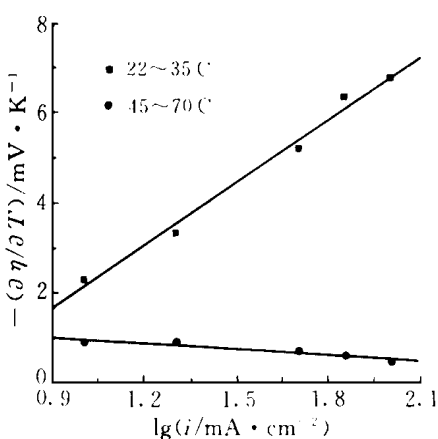
表 2 镍电极上氧析出过电位 与电解温度  $T$  的关系Tab. 2 Relationship between OE overpotential and temperature  $T$  for OER on Ni electrode

电流密度/ $\text{mA cm}^{-2}$	温度区间			
	22 ~ 35		45 ~ 70	
100	2564.2 ~ 6.73 T	0.987	547.02 ~ 0.414 T	0.949
70	2411.9 ~ 6.30 T	0.983	580.89 ~ 0.549 T	0.985
50	2042.5 ~ 5.14 T	0.969	603.07 ~ 0.648 T	0.989
20	1433.4 ~ 3.29 T	0.968	637.86 ~ 0.840 T	0.985
10	1092.5 ~ 2.28 T	0.951	627.95 ~ 0.873 T	0.989

图 4 为不同电流密度下的  $\lg i \sim -(\partial/\partial)_i$  关系曲线。可见两者也呈线性关系,对应于低温区 and 高温区(仍以  $40^\circ\text{C}$  为界)的斜率分别为:4.63 和 -0.455。

### 3 结 论

通过对不同温度下电解 30 wt. % KOH 水溶液时镍片阳极极化曲线的测试发现存在两个 Tafel 区,各动力学参量在  $40^\circ\text{C}$  上下发生明显改变:在  $40^\circ\text{C}$  以下,低过电位区的传递系数为 1.2,高过电位区为 0.4 左右,而在  $40^\circ\text{C}$  以上时,则分别为 1.5 和 1.0 左顺。高过电位区的 Tafel 斜率在  $40^\circ\text{C}$  以下达 120 mV 以上,而在  $40^\circ\text{C}$  以上为 70 mV 左右。相应于两温度区间的低过电位区的活化能分别为 79.88 kJ/mol 和 55.32 kJ/mol。另外文章还详细研究了不同的温度和电流密度下,镍电极上氧气析出的过电位变化。同样发现:  $-(\partial/\partial)_i$  及其随  $\lg i$  的变化在  $40^\circ\text{C}$  上下也显著不同,  $40^\circ\text{C}$  以上,  $-(\partial/\partial)_i$  对  $\lg i$  作图所得直线的斜率为 4.63,而在  $40^\circ\text{C}$  以下则为 -0.455。

图 4 镍电极阳极析氧高过电位极化区的  $-(\partial/\partial)_i \sim \lg i$  关系曲线Fig. 4 Plots of  $-(\partial/\partial)_i \sim \lg i$  at high overpotentials for OER on Ni electrode

# Oxygen Evolution Behaviour on Ni Electrode in KOH Solution

Cao Xiaoyan \* \*      Yuan Huatang      Zhou Zuoxiang \*      Zhang Yunshi

(Inst. of New Energy Material Chem.    Nankai Univ.    Tianjin    300071)

**Abstract**    The steady-state polarization curves of oxygen evolution were measured at temperatures between 22 ~ 70 °C on Ni electrode in 30 wt. % KOH solution by galvanostat method. The exchange current densities, Tafel slopes and transfer coefficients were studied. It was found that 40 °C is a special temperature, near which the kinetic parameters change abruptly. The Tafel slopes for oxygen evolution reactions at higher overpotentials change from more than 120 mV to about 70 mV when the temperature raises to 40 ~ 70 °C from 22 ~ 35 °C. Simultaneously, the heat of activation is changes from 79.88 kJ/mol to 55.32 kJ/mol. Moreover, the  $-(\partial \eta / \partial \lg i)_i$  and how it changes with  $\lg i$  are quite different in the two temperature ranges: The slope of  $-(\partial \eta / \partial \lg i)_i$  vs.  $\lg i$  is 4.63 at the lower temperatures, while at the higher temperatures it is only - 0.455.

**Key words**    Nickel electrode, Oxygen evolution reaction, Steady-state polarization

## References

- 1 Balej J. Determination of the oxygen and hydrogen overvoltage in concentrated alkali hydroxide solutions. Int. J. Hydrogen Energy, 1985, 10(6): 365
- 2 Bronoel G, Reby J. Mechanism of oxygen evolution in basic medium at a nickel electrode. Electrochimica Acta, 1980, 25: 973
- 3 Miao H J, Piron D L. Electrodeposition of catalytically active nickel for oxygen evolution reaction effects of anodic composition. The Can. J. Chem. Eng., 1993, 71: 564
- 4 Tu P W T, Srinivasan S. Electrochemical Ellipsometric studies of oxide film formed on nickel during oxygen evolution. J. Electrochem. Soc., 1978, 125(9): 1416
- 5 翟大程, 王建平等. 镍在碱溶液中阳极氧化膜的拉曼光谱. 复旦大学学报, 1994, 33(6): 685
- 6 Meyer R E. Cathodic processes on passive zirconium. J. Electrochem. Soc., 1960, 107: 847
- 7 Miles M H, Kissel S et al. Effect of temperature on electrode kinetic parameters for hydrogen and oxygen evolution reactions on nickel electrodes in alkaline solutions. J. Electrochem. Soc., 1976, 123(3): 332